

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 747 596

21 N° d'enregistrement national : 96 04936

51 Int Cl⁶ : B 01 J 38/52, C 07 C 69/54, 67/02

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.04.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.10.97 Bulletin 97/43.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

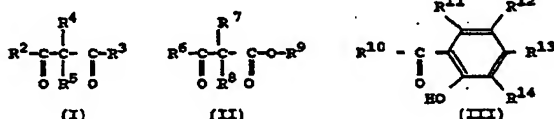
72 Inventeur(s) : FERRET NICOLAS et ESCH MARC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : CABINET CHAILLOT.

54 PROCÉDE DE RÉGÉNÉRATION DE CATALYSEURS AU ZIRCONIUM ET PROCÉDE DE PRÉPARATION DE
(METH)ACRYLATES INTEGRANT UNE TELLE RÉGÉNÉRATION DU CATALYSEUR.

57 Pour régénérer un catalyseur au zirconium choisi
parmi les chélates du zirconium avec les β -dicétones; les
tétraalcoolates de zirconium $Zr(OR^1)_4$, R^1 représentant un
reste alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié; ZrO_2 ; $SrOC1_2$; et
 ZrX_2 , X représentant un atome d'halogène; on ajoute au
catalyseur épuisé de 0,5 à 5 moles par mole de celui-ci
d'au moins un dopant choisi parmi les β -dicétones (I); les
esters d'acides β -cétoniques (II) et les β -hydroxycétones
(III):



R^2, R^3 = alkyle en C_1-C_6 ou aryle éventuellement substi-
tué;

R^4, R^5 = H ou alkyle en C_1-C_{30} ou aryle;

R^6 et R^7 pouvant être reliés ensemble pour former, avec
le carbonyle intermédiaire, un cycle aliphatique ou aromati-
que, à un ou plusieurs noyaux, éventuellement substitué;

R^9 = alkyle en C_1-C_6 ou aryle;

R^7, R^8 = H ou alkyle en C_1-C_{30} ou aryle;

R^9 = alkyle en C_1-C_6 ;

$R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ = H, alkyle en C_1-C_{30} , aryle, halo-
gène, alcoxy en C_1-C_{30} .

FR 2 747 596 - A1

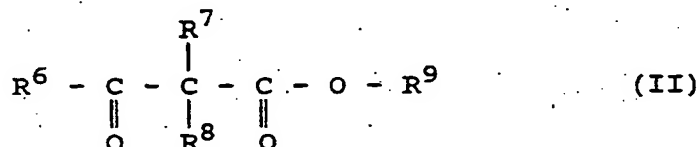


phényle, ces restes étant éventuellement substitués ;

- R^4 et R^5 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{30} ou un reste aryle, tel que phényle ;

R^2 et R^4 pouvant être reliés ensemble pour former, avec le carbonyle intermédiaire, un cycle aliphatique ou aromatique, à un ou plusieurs noyaux, éventuellement substitué ;

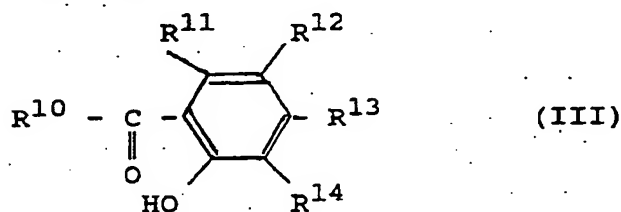
- les esters d'acides β -cétoniques de formule (II) :



dans laquelle :

- R^6 représente un reste alkyle en C_1-C_8 ou un reste aryle, tel que phényle ;
- R^7 et R^8 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{30} ou un reste aryle, tel que phényle ; et
- R^9 représente un reste alkyle en C_1-C_8 ; et

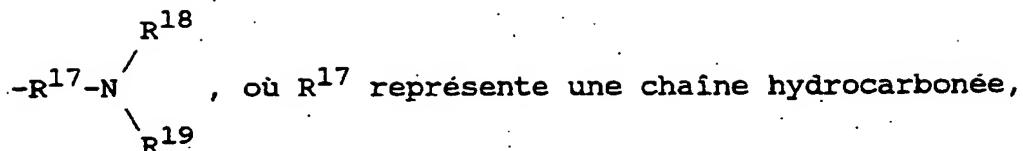
- les β -hydroxycétones de formule (III) :



dans laquelle :

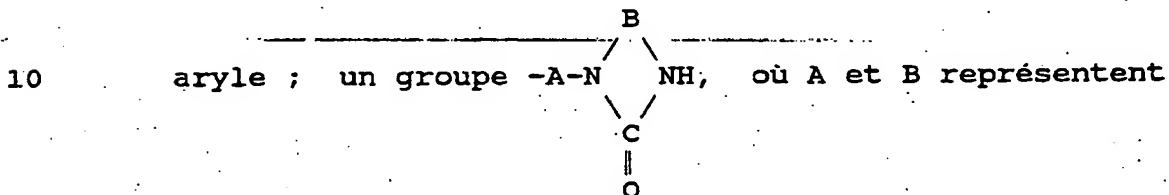
- R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} et R^{14} représentent chacun indépendamment hydrogène, alkyle en C_1-C_{30} , aryle, tel que phényle, halogène, alcoxy en C_1-C_{30} .

Comme exemples de catalyseurs au zirconium, on peut citer plus particulièrement, le tétraacétylacétonate de



5

linéaire ou ramifiée, en C_2-C_4 , et où R^{18} et R^{19} représentent chacun indépendamment un radical alkyle ou



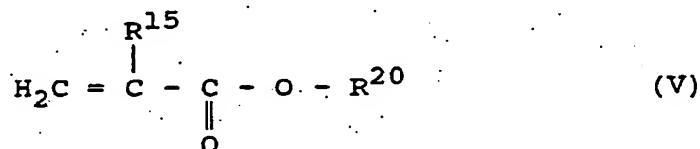
10

15

chacun indépendamment un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant de 2 à 5 atomes de carbone ; un groupe benzyle,

par réaction d'un composé représenté par la formule (V) :

20



dans laquelle :

25

- R^{15} est tel que défini ci-dessus ; et
- R^{20} représente un groupe alkyle en C_1-C_{10} , ledit groupe alkyle étant inférieur au groupe alkyle entrant dans la définition de R^{16} lorsque l'on conduit une transestérification visant à obtenir un composé (I) pour lequel R^{16} représente un groupe alkyle en C_2-C_{30} ;

30

avec un alcool représenté par la formule (VI) :



dans laquelle R^{16} est tel que défini ci-dessus,

35

en présence d'un catalyseur choisi parmi les chélates du zirconium avec les β -dicétones ; les tétraalcoolates de zirconium $Zr(OR^1)_4$, R^1 représentant un reste alkyle linéaire ou ramifié ; ZrO_2 ; $ZrOCl_2$; et ZrX_4 , X représentant un atome d'halogène, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur épuisé, régénéré par addition de 0,5 à 5 moles, de

en poids sur la base du poids de l'alcool de formule (VI), des exemples d'inhibiteurs de polymérisation utilisables étant la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le di-tertobutylcatéchol, l'hydroquinone, 5 le p-anilinophénol, la paraphénylène diamine et leurs mélanges en toutes proportions. Cette réaction est effectuée, de préférence, sous une pression ne dépassant pas la pression atmosphérique, par exemple une pression comprise entre 0,3 et 1 bar. De façon avantageuse, la réaction est 10 réalisée sous bullage d'air. Elle est effectuée en mélangeant le (méth)acrylate de formule (V) et l'alcool de formule (VI), et en chauffant le mélange réactionnel au reflux, généralement à une température comprise entre 70 et 130°C, en particulier entre 85 et 110°C, cette température 15 étant évidemment dépendante de la nature exacte de l'alcool et du (méth)acrylate, et du système catalytique mis en oeuvre.

La durée de la réaction selon l'invention, dépendant évidemment de conditions réactionnelles, telles que 20 la température, la pression et la quantité de catalyseur(s) utilisé(s), est généralement comprise entre 1 et 8 heures environ. Elle dépend évidemment aussi de la nature des réactifs mis en oeuvre.

Le mélange réactionnel est donc chauffé au reflux 25 jusqu'à ce que la température de tête atteigne la température de distillation de l'azéotrope du (méth)acrylate et de l'alcool de formule $R^{20}OH$ formé par la réaction lorsqu'il se forme un azéotrope. Cette température de distillation est, sous une pression de $1,013 \times 10^5$ Pa, de 65°C environ en ce 30 qui concerne l'azéotrope de méthanol et de méthacrylate de méthyle, 62°C environ en ce qui concerne l'azéotrope de méthanol et d'acrylate de méthyle, et 84°C environ en ce qui concerne l'azéotrope d'éthanol et d'acrylate d'éthyle. Quels que soient les composés présents dans la colonne, la 35 température de tête doit être maintenue en-dessous de 120°C environ, au besoin en utilisant une pression réduite, pour éviter tout risque de polymérisation.

Exemple 1 (de référence) : Transestérification de l'AE par BuOH catalysée par $\text{Zr}(\text{Acac})_4$.

Dans un réacteur en verre, à double enveloppe, équipé d'une sonde de mesure de la température (en pied),
5 d'un agitateur mécanique à vitesse variable, d'une colonne adiabatique à garnissage, surmontée d'une tête de reflux, on introduit 92,5 g de BuOH et 250 g d'AE, ainsi que 0,17 g d'EMHQ. On a mis en service une stabilisation en tête de colonne par une solution à 0,1% d'EMHQ dans l'AE. On porte
10 le contenu du réacteur au reflux pendant 1 heure, à une température de tête de colonne de 98-100°C et une température de pied de colonne inférieure ou égale à 100°C, de façon à éliminer l'azéotrope AE-eau, si la teneur en eau du contenu est supérieure à 500 ppm.

15 Ensuite, on introduit dans le réacteur le catalyseur $\text{Zr}(\text{Acac})_4$ dans une quantité de 1% molaire par rapport à BuOH, ainsi que la quantité nécessaire d'AE pour obtenir un rapport molaire $\text{AE}/\text{BuOH} = 2$. On ajuste la pression pour maintenir dans le réacteur une température de
20 90°C. On règle le soutirage de l'azéotrope AE/éthanol par une température de consigne en tête (température d'ébullition de l'azéotrope + 2°C). Lorsque la quantité d'éthanol soutirée correspond à la quantité attendue, on prolonge la réaction jusqu'à ce que l'on ne constate plus de formation d'éthanol
25 (température en tête = température d'ébullition de l'AE), à reflux total, sous la pression considérée.

Après refroidissement, on récupère de l'ABu brut, titrant 62-60 % d'ABu.

Le rendement en ABu a été suivi tout au long de la
30 réaction, et il a été déterminé d'après l'analyse par chromatographie en phase liquide HPLC du brut réactionnel, par l'équation suivante :

$$\text{Rendement en ABu (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'ABu formé}}{\text{Nombre de moles de BuOH de départ}} \times 100$$

35

TABLEAU 1

Exemple	1 (de réfé- rence	2										3
		Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁	Zr (Acac) ₁
Catalyseur	0	1	2	3	4	5	6	7	8			8
Recyclage	Néant	Néant	Néant	Néant	Néant	Néant	Néant	Néant	Acac			BroAc
Dopant												
Temps en h	0	0	0	0	0	0	0	0	0			0
	0,25	70,1										
	0,5	78,6										
	0,75	88,1										
	1	95,8							40,0			28,4
	1,25	100										
	1,5	100										
	2	100					24,2	18,9	59,6			44,9
	3	99,4	87,9	92,8	95,5	73,8	34,8	23,7	83,8			76,7
	4					87,2	48,6	25,3	94,2			90,7
	5	99,5	99,0	98,3	97,4	95,8	64,6	27,3				97,1
	6				97,1		79,7	34,1	95,7			97,3
	7						91,4	43,6				
	7,5					92,5	93,5					

5

10

15

20

TABLEAU 2

Exemple	4											
	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc	Zr (OBU) ₄ BzoAc
5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dopant	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
Recyclage												
Rapport molaire Dopant / Catalyseur												
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temps en h	0,25	65,5	47,6									
	0,5	69,4	59,2	4,5	18,6	33,1	18,9	9,2	9,7	40,8	45,7	29,7
	0,75	71,6	64,9									
15	1	73,7	69,3	9,0	38,4	51,7	34,7	16,1	18,8	63,2	62,8	49,1
	1,25	76,6	74,3									
	1,5	80,2	78,0	18,4	56,1	70,4	55,6	21,8	31,9	81,9	80,3	65,1
	1,75	88,1	84,4									
20	2	95,1	88,2	27,2	70,8	87,4	70,7	24,7	46,2	91,3	90,6	79,2
	2,5	99,6	92,1	35,4					58,7			
	3	100	96,5	46,4	94,5	96,4	90,6	30,0	73,6	96,8	96,0	95,2
	4	100	98,3	57,8	97,2	97,0	95,6	37,9	89,4	97,3	96,2	97,2
	5			73,8				48,6	93,6			
	6			84,4					94,1			
25	7			91,8								

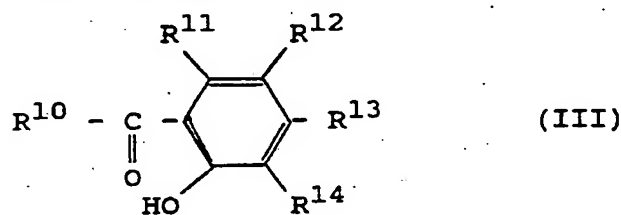
atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{30} ou un reste aryle, tel que phényle ; et

- R^9 représente un reste alkyle en C_1-C_8 ; et

• les β -hydroxycétones de formule (III) :

5

10



dans laquelle :

- R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} et R^{14} représentent chacun indépendamment hydrogène, alkyle en C_1-C_{30} , aryle, tel que phényle, halogène, alcoxy en C_1-C_{30} .

15

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le catalyseur au zirconium est choisi parmi le tétraacétylacétonate de zirconium, le tétra-n-butylate de zirconium, le tétra-isopropylate de zirconium et le tétrachlorure de zirconium.

20

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acétylacétone, la 3-méthylacétylacétone, la benzoylacétone, le dibenzoylméthane, la 2,4-hexanedione, la 3,5-heptanedione, la 3-phényl acétylacétone, la 4,4,4-trifluoro-1-phényl-1,3-butanedione, la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione, la 1,1,1-trifluoro-5,5-diméthyl-2,4-hexanedione, la 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione et l'acétyltétralone.

25

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le ou les composés de formule (II) sont choisis parmi les esters alkyliques de l'acide acétoacétique.

30

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le ou les composés de

- R^{20} représente un groupe alkyle en C_1-C_{10} , ledit groupe alkyle étant inférieur au groupe alkyle entrant dans la définition de R^{16} lorsque l'on conduit une transestérification visant à obtenir un composé (I) pour lequel R^{16} représente un groupe alkyle en C_2-C_{30} ; avec un alcool représenté par la formule (VI) :



- dans laquelle R^{16} est tel que défini ci-dessus, en présence d'un catalyseur choisi parmi les chélates de zirconium avec les β -dicétones ; les tétraalcoolates de zirconium $Zr(OR^1)_4$, R^1 représentant un reste alkyle linéaire ou ramifié ; ZrO_2 ; $ZrOCl_2$; et ZrX_4 , X représentant un atome d'halogène, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur épuisé, régénéré par addition de 0,5 à 5 moles par mole dudit catalyseur d'au moins un dopant choisi parmi les composés des formules (I), (II) et (III) telles que définies à la revendication 1.

- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'au moins un dopant choisi parmi les composés des formules (I), (II) et (III) telles que définies à la revendication 1 a été associé dès l'origine au catalyseur au zirconium lorsque celui-ci est choisi parmi les tétraalcoolates de zirconium $Zr(OR^1)_4$, R^1 représentant un reste alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié ; ZrO_2 ; $ZrOCl_2$; et ZrX_4 , X représentant un atome d'halogène, le ou les dopants d'origine et le ou les dopants de régénération pouvant être identiques ou différents.

- 8 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait que l'on utilise un dopant qui ne distille pas dans les conditions de la réaction.

- 9 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que l'on utilise le (ou les) catalyseur(s) dans une quantité de 0,001 à 5% en moles par mole d'alcool de formule (VI), et le (ou les) dopant(s), lorsqu'ils sont introduits dès l'origine, dans une quantité de 0,5 à 5 moles par mole de catalyseur, que l'on utilise un

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2747596

N° d'enregistrement
national

FA 527477

FR 9604936

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 394 841 (BASF AG) 31 Octobre 1990 ---	
A	FR-A-2 602 229 (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 5 Février 1988 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 Janvier 1997		Thion, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 150 01/82 (P/C13)